

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-113618

(43) 公開日 平成5年(1993)5月7日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 C 1/035

1/047

1/07

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願平3-301198

(22) 出願日 平成3年(1991)10月22日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 原 健史

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 飯田 敏三

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【目的】 平板粒子からなるハロゲン化銀乳剤中のハロゲン化銀粒子の凝集を防止し、粒状性と階調の優れた写真感光材料を提供する。

【構成】 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する写真感光材料において、その乳剤層の少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤が、ハロゲン化銀粒子の平均粒子直径0.5 μ m以上、平均粒子直径/厚さ比が3以上である平板粒子を全乳剤粒子の50%個数以上含有し、かつ高分子量成分を12重量%以上含有するゼラチンを50重量%以上含むゼラチン系結合剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料。

1

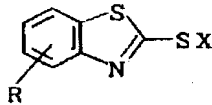
【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する写真感光材料において、その乳剤層の少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤が、ハロゲン化銀粒子の平均粒子直径0.5 μ m以上、平均粒子の直径/厚さ比が3以上である平板粒子を全乳剤粒子の50%個数以上含有し、かつ高分子量成分を12重量%以上含有するゼラチンを50重量%以上含むゼラチン系結合剤を含有してなることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項2】 該乳剤が下記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種の存在下に化学増感されていることを特徴とする請求項1のハロゲン化銀写真感光材料。

【化1】

一般式(I)



(式中、Xは水素原子又はアルカリ金属原子を示し、Rは水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~5のアルキル基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、乳剤中のハロゲン化銀粒子の分散安定性が優れ、粒状性など写真性が優れたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子は凝集を起こしやすく、この凝集は乳剤のろ過性と感光材料のRMS粒状度を悪化させる。また、写真性を軟調化させ、反転系ではハイライト部の低感化、ステイン発生をもたらす。この凝集傾向は、ハロゲン化銀粒子のサイズを上げたり、粒子形状の平板化したり、又は粒子の保存性を上げるための化合物を添加したりすることでさらに悪化することが知られている。

【0003】ところで従来、乳剤の凝集防止について種々検討されてきた。例えば Pierre Glafkides "Chimie et Physique Photographiques" (5th. ed., l'Usine, Paris, 1987) には、粒子形成中の強くかきまぜること、温度を上げること、硝酸銀溶液を希釈すること、ある程度までゼラチン含量を増やすことで凝集を減らすことができると記載されている。また特開平3-200245号にはアミノ基変性ゼラチン存在下で粒子形成脱塩処理され、低カルシウムゼラチン中に分散されることで粒子の凝集が少ない微粒子ハロゲン化銀乳剤が得られることが開示されている。

【0004】しかしながら、高感度で保存性の高く、よりアスペクト比が大きいハロゲン化銀粒子の乳剤に対す

2

る要求が高まっており、このような乳剤に対しては、上記の従来の凝集防止の技術では十分満足できる結果が得られない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の第1の目的は、乳剤中の平板状ハロゲン化銀粒子の凝集が防止されることにより、粒状性の優れた写真感光材料を提供することである。本発明の第2の目的は、乳剤中のハロゲン化銀粒子の凝集を低減させることにより、階調が硬調な写真感光材料を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は

(1) 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する写真感光材料において、その乳剤層の少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤が、ハロゲン化銀粒子の平均粒子直径0.5 μ m以上、平均粒子直径/厚さ比が3以上である平板粒子を全乳剤粒子の50%個数以上含有し、かつ高分子量成分を12重量%以上含有するゼラチンを50重量%以上含むゼラチン系結合剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料、及び

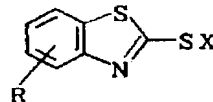
20

(2) 該乳剤が下記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種の存在下に化学増感されていることを特徴とする(1)項のハロゲン化銀写真感光材料により達成された。

【0007】

【化2】

一般式(I)



(式中、Xは水素原子又はアルカリ金属原子を示し、Rは水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~5のアルキル基を示す。)

【0008】本発明において、少なくとも1層中のハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子は平均粒子直径(円相当)が0.5 μ m以上、好ましくは0.5~5.0 μ m、より好ましくは0.7~2.0 μ mである。この直径が0.5 μ m未満では粒子の凝集がもともと生じにくい。

【0009】また該ハロゲン化銀粒子の平均粒子直径/厚さ比は、3以上、好ましくは3~20、より好ましくは4~15の平板粒子である。このアスペクト比が3より小さいと実質的に平板粒子としての特性を持たなくなってしまう。また、粒子の凝集が生じにくいので、本発明の効果も現われない。

【0010】また、このような大きさ及びアスペクト比のハロゲン化銀粒子は全乳剤個数の50%個数以上であることを必要とし、その割合がこれより低い場合には実

50

3

質的に平板粒子としての特性を持たなくなる。

【0011】次に上記のハロゲン化銀粒子は高分子量成分を12重量%以上、好ましくは14重量%以上、より好ましくは30重量%以上含有するゼラチンを50重量%以上含有するゼラチン系結合剤とともに乳剤とされる。この高分子量成分を12重量%以上含有するゼラチンの結合剤中の割合は、好ましくは60重量%以上、より好ましくは80重量%以上である。

【0012】本発明で用いられるゼラチンとしては、いわゆる石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチンのいずれでもよい。

【0013】本発明におけるゼラチンの高分子量成分の占める割合は、ゲルパーミエーション クロマトグラフ法（以下「GPC法」と記す）で測定したものである。

【0014】この方法に関しては大野隆司、小林裕幸、水澤伸也、“日本写真学会誌”、47巻4号、1984年、237～247頁等に詳述されている。

【0015】GPC法の条件を下記に記す。

a. カラム：GS-620（旭化成社製）、長さ500mm、温度37℃、φ7.6mm×3本

b. 分離液：0.05M Na₂HPO₄-KH₂PO₄水溶液、流速1ml/min.

c. 検出器：紫外線吸収分光光度計（UV：波長254nm）

d. 分析用サンプル：絶対量0.4μgのゼラチン

【0016】横軸にリテンションタイム(Retention Time)縦軸に吸光度をとって得られるGPC曲線は、まず排除限界のピークが現われ、次にゼラチンのβ成分、α成分と思われるピークが現われ、さらにリテンションタイムが長くなるにつれて裾を引くような形になる。本発明における高分子量成分の占める割合は、排除限界のピークの面積の全体に占める割合を算出することにより求める。具体的には、リテンションタイム25分位に現われるGPC曲線の極小点から横軸に対して曲線を引き、その曲線より左側の部分（高分子量成分）の面積の全体の面積に占める割合を算出する。

【0017】ゼラチンの一般的な製法に関してはよく知られており、例えばティー・エイチ・ジェームズ(T. H. James)著、ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス(The Theory of the Photographic Process)第4版、1977年[マクミラン(Macmillan)社刊]、55頁、科学写真便覧(上)、72～75頁(丸善株式会社)、菊地真一著、写真化学、1976年(共立出版)213頁、赤堀四郎、水島三郎編、蛋白質化学、1955年(共立出版)453頁等に記載されている。

【0018】例えば、石灰処理ゼラチンは、次のようにして作る。まずゼラチンなどを除くために牛の皮や骨を2～3ヶ月飽和石灰水中に浸漬(石灰漬)した後、水洗、中和をして60℃位の湯で6～8時間抽出(1番抽

4

出)を行い、65℃で2番抽出、75℃位で3番抽出、最後に沸騰点近くに加熱して4番抽出を行う。抽出後、ろ過し、減圧下で一般に50℃以下で濃縮し、10℃位で冷却、凝固させ、25℃位で乾燥して作る。

【0019】本発明の高分子量成分が多いゼラチンを作るには、例えば下記のような方法がある。

製法① 上記製法中の抽出操作で、抽出後期のゼラチン抽出液を使用して、抽出初期のゼラチン抽出液を排除する。

製法② 上記製法中、抽出以後乾燥までの製造工程において処理温度を40℃未満とする。

製法③ ゼラチンゲルを冷水(15℃)透析する[ザ・ジャーナル・オブ・フォトグラフィックサイエンス(The Journal of Photographic Science)、23巻33頁(1975)参照]。

製法④ イソプロピルアルコールの使用による分画法[ディスカッションズ・オブ・ザ・ファラデー・ソサイエティ(Discussions of the Faraday Society)、18巻、288頁(1954)参照]。

【0020】上記方法を単独もしくは組み合わせるにより高分子量成分12重量%以上の本発明のゼラチンを得ることができる。

【0021】本発明の感光材料のハロゲン化銀乳剤層に用いるゼラチン系結合剤としては、本発明の高分子量ゼラチンの他に通常のゼラチン及びその他の親水性コロイドも用いることができる。

【0022】例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質：ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、デキストラン、澱粉誘導体などの糖誘導体：ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体のような合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0023】本発明の前記平板粒子を含む乳剤には好ましくは、上記化学増感時に前記一般式(I)で示される化合物の少なくとも一種が存在せしめられる。上記化合物の添加は、例えば通常の乳剤調製工程において、粒子形成時でも、続く脱塩時でも、その後再分散して化学増感をする直前でもまた化学増感時でもよい。粒子形成時に添加する場合には、全硝酸銀の添加の50%終了時以降、より好ましくは80%終了時以降に添加することが好ましい。

【0024】脱塩後の添加量は前記乳剤中の全ハロゲン化銀1モル当たり、 1×10^{-5} モル～ 1×10^{-3} モルが好ましい。粒子形成時に添加する場合には、脱塩後に添加するときと比較し多量に添加するほうが好ましく、お

(4)

特開平5-113618

5

6

よそ5倍量添加することが好ましい。

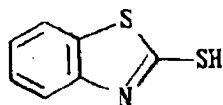
【0025】前記一般式(I)において、Xは水素原子、またはアルカリ金属原子(例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム)を表わす。好ましくは水素原子、Na、Kであり、さらに好ましくは水素原子、Naである。

【0026】Rは水素原子、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素)または炭素数1~5のアルキル基を表わす。アルキル基は置換されていてもよい。好ましくは、水素原子、フッ素原子、塩素原子、及び炭素数1~5のアルキル基である。Rで表わされる置換基の個数は1又は2が好ましい。

【0027】以下に、一般式(I)で示される化合物のうち好ましい具体例を示す。

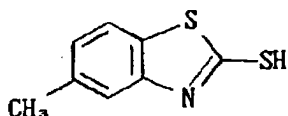
【化3】

(1)



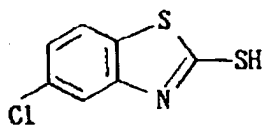
20

(2)

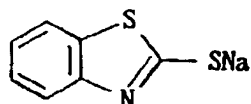


30

(3)



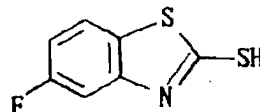
(4)



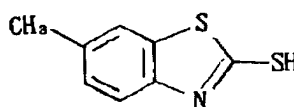
【0028】

【化4】

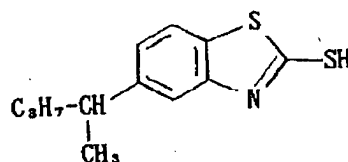
(5)



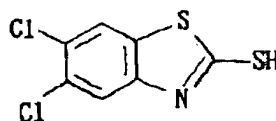
(6)



(7)



(8)



【0029】本発明の前記の平板粒子を含む乳剤は前記のゼラチン、粒子形状、粒子サイズ、一般式(I)の化合物の添加の点以外は特に限定はない。後述の如く、粒子のハロゲン組成、粒子内構造を選択できる。また、化学増感剤、分光増感剤も種々のものを使用できる。粒子形成中又は熟成中に種々の金属塩(イリジウム塩、ロジウム塩、鉄塩、カドミウム塩等)等を添加させてもよい。分散媒としてはゼラチンを使用するが、ゼラチン以外のものを併用してもよい。カブリ防止剤、安定剤等の種々の化合物を添加してもよい。

【0030】本発明の感光材料は、支持体上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層の少

なくとも1層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性層の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、または同一感色性層中に異なる感色性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間及び最上層、最下層には各種の中間層等の非感光性層を設けてもよい。

【0031】該中間層には、特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号明細書に記載されるようなカプラー、DIR化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

【0032】各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第1,121,470号あるいは英国特許第923,045号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなるように配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号等に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0033】具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)/高感度青感光性層(BH)/高感度緑感光性層(GH)/低感度緑感光性層(GL)/高感度赤感光性層(RH)/低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GH/GL/RL/RHの順等に設置することができる。

【0034】また特公昭55-34932号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GH/RH/GL/RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号明細書に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RL/GH/RHの順に配列することもできる。

【0035】また特公昭49-15495号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳

剤層、下層を中層よりもさらに感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号明細書に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層/高感度乳剤層/低感度乳剤層の順に配置されてもよい。その他、高感度乳剤層/低感度乳剤層/中感度乳剤層あるいは低感度乳剤層/中感度乳剤層/高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも上記の如く、配列を変えてよい。

【0036】色再現性を改良するために、米国特許第4,663,271号、同第4,705,744号、同第4,707,436号、特開昭62-160448号、同63-89580号の明細書に記載の、BL、GL、RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層(CL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成・配列を選択することができる。

【0037】本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層に含有される好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

【0038】写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。ハロゲン化銀乳剤は、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

【0039】本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー(RD) No. 17643 (1978年12月)、22~23頁、"1. 乳剤製造(Emulsion preparation and types)"、及び同No. 18716 (1979年11月)、648頁、同No. 307105 (1989年11月)、863~865頁及びグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(P. Glafkides, Chemie et Physique Photographique, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G. F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press, 1966))、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V. L. Zelikman et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。米国特許第3,574,628号、同3,655,394号及び英国特許第1,413,748号などに記

載された単分散乳剤も好ましい。

【0040】本発明の平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Gutoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻、248～257頁(1970年)；米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号及び英国特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。

【0041】結晶構造は様なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい、また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロタン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0042】上記の乳剤は潜像を種として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740号に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよい。このコア/シェル型内部潜像型乳剤の調製方法は、特開昭59-133542号に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは、現像処理等によって異なるが、3～40nmが好ましく、5～20nmが特に好ましい。

【0043】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成及び分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャーNo.17643、同No.18716及び同No.307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0044】米国特許第4,082,553号に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、米国特許第4,626,498号、特開昭59-214852号に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層及び/または実質的に非感光性の親水性コロイド層に好ましく使用できる。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2 感度上昇剤		648頁右欄	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄 ～ 649頁右欄	866～ 868頁
4 増白剤	24頁	647頁右欄	868頁
5 かぶり防止剤	24～25頁	649頁右欄	868～ 870頁

感光材料の未露光部及び露光部を問わず、一様に(非像様に)現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいう。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子の調製法は、米国特許第4,626,498号、特開昭59-214852号に記載されている。

【0045】粒子内部がかぶらされたコア/シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、同一のハロゲン組成をもつものでも異なるハロゲン組成をもつものでもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の粒子サイズには特別な限定はないが、平均粒子サイズとしては0.01～0.75 μ m、特に0.05～0.6 μ mが好ましい。また、粒子形状については特に限定はなく、規則的な粒子でもよく、また、多分散乳剤でもよいが、単分散(ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの)であることが好ましい。

【0046】本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカプラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0～100モル%であり、必要に応じて塩化銀及び/または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5～10モル%含有するものである。

【0047】微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。この場合、ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を好ましく含有させることができる。本発明の感光材料の塗布銀量は、6.0g/m²以下が好ましく、4.5g/m²以下が最も好ましい。

【0048】本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の3つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

及び安定剤

6	光吸収剤、 フィルター染料 紫外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄～ 650頁左欄	873頁
7	ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左欄 ～右欄	872頁
8	色素画像安定剤	25頁	650頁左欄	872頁
9	硬膜剤	26頁	651頁左欄	874～ 875頁
10	バインダー	26頁	同上	873～ 874頁
11	可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
12	塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	同上	875～ 876頁
13	スタチック防 止剤	27頁	同上	876～ 877頁

14 マット剤

878～ 879頁

【0049】また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許第4, 411, 987号や同第4, 435, 503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。本発明の感光材料に、米国特許第4, 740, 454号、同第4, 788, 132号、特開昭62-18539号、特開平1-283551号に記載のメルカプト化合物を含有させることが好ましい。本発明の感光材料に、特開平1-106052号に記載の、現像処理によって生成した現像銀量とは無関係にかぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤またはそれらの前駆体を放出する化合物を含有させることが好ましい。本発明の感光材料に、国際公開WO88/04794号、特表平1-502912号に記載された方法で分散された染料またはEP317, 308A号、米国特許第4, 420, 555号、特開平1-259358号に記載の染料を含有させることが好ましい。

【0050】本発明の感光材料には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー(RD) No. 17643, VII-C～G、及び同No. 307105, VII-C～Gに記載された特許に記載されている。イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3, 933, 501号、同第4, 022, 620号、同第4, 326, 024号、同第4, 401, 752号、同第4, 248, 961号、特公昭58-10739号、英国特許第1, 425, 020号、同第1, 476, 760号、米国特許第3, 973, 968号、同第4, 314, 023号、同第4, 511, 649号、欧州特許第249, 473A号、等に記載のものが好ましい。

【0051】マゼンタカプラーとしては5-ピラズロン系及びピラズロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4, 310, 619号、同第4, 351, 897号、欧州特許第73, 636号、米国特許第3, 061, 432号、同第3, 725, 067号、リサーチ・

ディスクロージャーNo. 24220 (1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24230 (1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4, 500, 630号、同第4, 540, 654号、同第4, 556, 630号、国際公開WO88/04795号等に記載のものが特に好ましい。

【0052】シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4, 052, 212号、同第4, 146, 396号、同第4, 228, 233号、同第4, 296, 200号、同第2, 369, 929号、同第2, 801, 171号、同第2, 772, 162号、同第2, 895, 826号、同第3, 772, 002号、同第3, 758, 308号、同第4, 334, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729号、欧州特許第121, 365A号、同第249, 453A号、米国特許第3, 446, 622号、同第4, 333, 999号、同第4, 775, 616号、同第4, 451, 559号、同第4, 427, 767号、同第4, 690, 889号、同第4, 254, 212号、同第4, 296, 199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。さらに、特開昭64-553号、同64-554号、同64-555号、同64-556号に記載のピラズロアゾール系カプラーや、米国特許第4, 818, 672号に記載のイミダゾール系カプラーも使用することができる。

【0053】ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3, 451, 820号、同4, 080, 211号、同第4, 367, 282号、同第4, 409, 320号、同第4, 576, 910号、英国特許2, 102, 137号、欧州特許第341, 188A号等に記載されている。

【0054】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4,366,237号、英国特許第2,125,570号、欧州特許第96,570号、西独特許(公開)第3,234,533号に記載のものが好ましい。

【0055】発色色素の不要吸収を補正するためのカラー・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo.17643のVII-G項、同No.307105のVII-G項、米国特許第4,163,670号、特公昭57-39413号、米国特許第4,004,929号、同第4,138,258号、英国特許第1,146,368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第4,774,181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第4,777,120号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。

【0056】カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく併用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、前述のRD17643、VII-F項及び同No.307105、VII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、同63-37350号、米国特許第4,248,962号、同4,782,012号に記載されたものが好ましい。

【0057】RDNo.11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カプラーは、漂白能を有する処理工程の時間を短縮するのに有効であり、特に、前述の平板状ハロゲン化銀粒子を用いる感光材料に添加する場合に、その効果が大きい。

【0058】現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2,097,140号、同第2,131,188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。また、特開昭60-107029号、同60-252340号、特開平1-44940号、同1-45687号に記載の現像主薬の酸化体との酸化還元反応により、かぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤等を放出する化合物も好ましい。

【0059】その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第4,130,427号等に記載の競争カプラー、米国特許第4,283,472号、同第4,338,393号、同第4,310,618号等に記載の多当量カプラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カプラー、DIRカプラー放出カプラー、DIRカプラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173,302A号、同第313,308A号に記載の

離脱後復色する色素を放出するカプラー、米国特許第4,555,477号等に記載のリガンド放出カプラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカプラー、米国特許第4,774,181号に記載の蛍光色素を放出するカプラー等が挙げられる。

【0060】本発明に使用するカプラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第2,322,027号などに記載されている。水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類(ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2,4-ジ-*t*-アミルフェニル)フタレート、ビス(2,4-ジ-*t*-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1,1-ジエチルプロピル)フタレートなど)、リン酸またはホスホン酸のエステル類(トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネートなど)、安息香酸エステル類(2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-*p*-ヒドロキシベンゾエートなど)、アミド類(N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチルラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドンなど)、アルコール類またはフェノール類(イソステアリルアルコール、2,4-ジ-*t*-アミルフェノールなど)、脂肪族カルボン酸エステル類(ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクトレート、トリオクチルシトレートなど)、アニリン誘導体(N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-*t*-オクチルアニリンなど)、炭化水素類(パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレンなど)などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

【0061】ラテックス分散法の工程、効果及び含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4,199,363号、西独特許出願(OLS)第2,541,274号及び同第2,541,230号などに記載されている。本発明のカラー感光材料中には、フェネチルアルコールや特開昭63-257747号、同62-272248号、及び特開平1-80941号に記載の1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、*n*-ブチル-*p*-ヒドロ

キシベンゾエート、フェノール、4-クロール-3, 5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール等の各種の防腐剤もしくは防蝕剤を添加することが好ましい。

【0062】本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD. No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、及び同No. 307105の897頁に記載されている。

【0063】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。膜厚は、 25°C 相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、当該技術分野において公知の手法に従って測定することができる。例えば、エー・グリーン(A. Green)らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr. Sci., Eng.), 19巻、2号、124~129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより、測定でき、 $T_{1/2}$ は発色現像液で 30°C 、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚とし、飽和膜厚の1/2に到達するまでの時間と定義する。

【0064】膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150~400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：

(最大膨潤膜厚-膜厚)/膜厚 に従って計算できる。

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ の親水性コロイド層(バック層と称す)を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤等を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150~500%が好ましい。

【0065】本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩など

が挙げられる。これらの中で特に3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0066】発色現像液はアルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカプリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N, N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N, N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(ο-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げる事ができる。

【0067】次に発色現像液以外の本発明のカラー反転感光材料の処理液及び処理工程について説明する。本発明のカラー反転感光材料の処理工程のうち黒色現像から発色現像までの工程は次の通りである。

- 1) 黒色現像-水洗-反転-発色現像
- 2) 黒色現像-水洗-光反転-発色現像
- 3) 黒色現像-水洗-発色現像

工程1)~3)の水洗工程はいずれも、米国特許第4, 804, 616号に記載のリンス工程に替えて、処理の簡易化、廃液の低減を図ることができる

【0068】次に、発色現像以後の工程について説明する。

- 4) 発色現像-調整-漂白-定着-水洗-安定
- 5) 発色現像-水洗-漂白-定着-水洗-安定
- 6) 発色現像-調整-漂白-水洗-定着-水洗-安定
- 7) 発色現像-水洗-漂白-水洗-定着-水洗-安定
- 8) 発色現像-漂白-定着-水洗-安定
- 9) 発色現像-漂白-漂白定着-水洗-安定
- 10) 発色現像-漂白-漂白定着-定着-水洗-安定
- 11) 発色現像-漂白-水洗-定着-水洗-安定
- 12) 発色現像-調整-漂白定着-水洗-安定

13) 発色現像-水洗-漂白定着-水洗-安定

14) 発色現像-漂白定着-水洗-安定

15) 発色現像-定着-漂白定着-水洗-安定

4) から15) の処理工程において、安定工程の直前の水洗工程は除去されてもよく、また逆に最終工程の安定工程は行われなくてもよい。前記の工程1) ~ 3) のいずれかひとつと4) ~ 15) の工程のいずれかひとつとがつながって、カラー反転工程が形成される。

【0069】次に本発明のカラー反転処理工程の処理液について説明する。本発明に用いられる黒白現像液には、公知の現像主薬を用いることができる。現像主薬としては、ジヒドロキシベンゼン類（たとえばハイドロキノ）、3-ピラゾリドン類（たとえば、1-フェニル-3-ピラゾリドン）、アミノフェノール類（たとえばN-メチル-p-アミノフェノール）、1-フェニル-3-ピラゾリン類、アスコルビン酸及び米国特許第4, 067, 872号に記載の1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン環とインドレン環とが縮合したような複素環化合物などを、単独もしくは組合わせて用いることができる。

【0070】本発明に用いる黒白現像液には、その他必要により保恒剤（例えば、亜硫酸塩、重亜硫酸塩など）、緩衝剤（例えば、炭酸塩、硼酸、硼酸塩、アルカノールアミン）、アルカリ剤（例えば、水酸化物、炭酸塩）、溶解剤（例えば、ポリエチレングリコール類、これらのエステル）、pH調整剤（例えば、酢酸の如き有機酸）、増感剤（例えば、四級アンモニウム塩）、現像促進剤、界面活性剤、消泡剤、硬膜剤、粘性付与剤などを含有させることができる。

【0071】本発明に用いる黒白現像液にはハロゲン化銀溶剤として作用する化合物を含ませる必要があるが、通常は上記の保恒剤として添加される亜硫酸塩がその役目を果たす。この亜硫酸塩及び他の使用しうるハロゲン化銀溶剤としては、具体的にはKSCN、NaSCN、K₂SO₃、Na₂SO₃、K₂S₂O₅、Na₂S₂O₅、K₂S₂O₃、Na₂S₂O₃などを挙げることができる。

【0072】このようにして、調整された現像液のpH値は所望の濃度とコントラストを与える十分な程度に選択されるが、約8.5~約11.5の範囲にある。かかる黒白現像液を用いて増感処理を行うには、通常、標準処理の最大3倍程度までの時間延長を行えばよい。このとき処理温度を上げれば、増感処理のための延長時間を短縮することができる。

【0073】これらの発色現像液及び黒白現像液のpHは9~12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当り3リットル以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ml以下にすることもできる。補充量

を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。

【0074】処理槽での写真処理液と空気との接触面積は、以下に定義する開口率で表わすことができる。すなわち

開口率 = [処理液と空気との接触面積(cm²)] ÷ [処理液の容量(cm³)]

上記の開口率は、0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001~0.05である。このように開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に浮き蓋等の遮蔽物を設けるほかに、特開平1-82033号に記載された可動蓋を用いる方法、特開昭63-216050号に記載されたスリット現像処理方法を挙げることができる。開口率を低減させることは、発色現像及び黒白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化などの全ての工程において適用することが好ましい。また現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

【0075】黒白現像液に用いられる反転浴には公知のカブラセ剤を含むことができる。すなわち第1スズイオン-有機リン酸錯塩（米国特許第3, 617, 282号明細書）、第1スズイオン-有機ホスホノカルボン酸錯塩（特公昭56-32616号公報）、第1スズイオン-アミノポリカルボン酸錯塩（米国特許第1, 209, 050号明細書）などの第1スズイオン錯塩、水素化ホウ素化合物（米国特許第2, 984, 567号明細書）、複素環アミンボラン化合物（英国特許第1, 011, 000号明細書）などのホウ素化合物、などである。このカブラセ浴（反転浴）のpHは、酸性側からアルカリ性側まで広い範囲に亘っており、pH2~12、好ましくは2.5~10、特に好ましくは3~9の範囲である。反転浴のかわりに再露光による光反転処理を行ってもよく、また上記カブラセ剤を発色現像液に添加することにより、反転工程を省略することもできる。

【0076】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、発色現像後漂白処理又は漂白定着される。これらの処理は発色現像後他の処理工程を経ることなく、直ちに行われてもよいし、不都合な後現像、空気カブリを防止し、脱銀工程への発色現像液の持ち込みを低減するために、また写真感光材料中に含まれる増感色素、染料などの感材部分及び写真感光材料に含浸された発色現像主薬の洗い出し、無害化を行うために、発色現像処理後、停止、調整、水洗などの処理工程を経た後漂白処理又は漂白定着処理されてもよい。

【0077】発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にも行われてもよいし（漂白定着処理）、個別に行われてもよい。さらに処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理

方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、または漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄(III)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としては鉄(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサミン四酢酸、メチルミノ二酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩などを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩、及び1, 3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常4. 0~8であるが、処理の迅速化のために、さらに低いpHで処理することもできる。

【0078】漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、同2, 059, 988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-37418号、同53-72623号、同53-95630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-28426号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3, 706, 561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1, 127, 715号、特開昭58-16235号に記載の沃化物塩；西独特許第966, 410号、同2, 748, 430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-40943号、同49-59644号、同53-94927号、同54-35727号、同55-26506号、同58-163940号記載の化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。さらに、米国特許第4, 552, 834号に記載の化合物も好ましい。これらの

漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。

【0079】漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数(pka)が2~5である化合物で、具体的には酢酸、プロピオン酸、ヒドロキシ酢酸などが好ましい。

【0080】定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩等を挙げることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩とチオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素などとの併用も好ましい。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第294769A号に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。さらに定着液や漂白定着液には液の安定化の目的で各種アミノポリカルボン酸類や、有機ホスホン酸類の添加が好ましい。

【0081】脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は1分~3分、さらに好ましくは1分~2分である。また、処理温度は25℃~50℃、好ましくは35℃~45℃である。好ましい温度範囲においては、脱銀速度が向上し、かつ、処理後のステイン発生が有効に防止される。

【0082】脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては特開昭62-183460号に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号の回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法、さらには液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することにより攪拌効果を向上させる方法、処理液全体の循環流量を増加させる方法があげられる。このような攪拌向上手段は漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は乳剤膜中への漂白剤、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また前記の攪拌向上手段は、漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり漂白促進剤による定着阻害作用を解消させることができる。

【0083】本発明の感光材料に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は各工程における処理時間の短縮や、処理液補充量の低減

に特に有効である。

【0084】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）、用途、さらには水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、p. 248～253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。

【0085】前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特開昭62-288838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防黴剤の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0086】本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4～9であり、好ましくは5～8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～5分の範囲が選択される。さらに、本発明の感光材料は、上記水洗に代わり、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

【0087】また、前記水洗処理に続いて、さらに安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としてはホルマリンやグルタルアルデヒドなどのアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレン

テトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸付加物などを挙げることができる。この安定浴には各種キレート剤や防黴剤を加えることもできる。

【0088】上記水洗及び／または安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。自動現像機などを用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。

【0089】本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵してもよい。内蔵するためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャーNo.14850号および同No.15159号に記載のシッフ塩基型化合物、同No.13924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

【0090】本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵してもよい。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-144547号、及び同58-115438号等に記載されている。

【0091】本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

【0092】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

【0093】実施例1

(1) 乳剤の調製

T. H. ジェームス著ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス第4版1977年マクミラン社刊55頁等の文献に記載された一般的な方法により石灰処理ゼラチンを調製した。高分子量成分の調節はゼラチンの抽出操作で抽出番数の早いもの遅いものの配分によって行った。得られたゼラチンの高分子量成分の割合を表1に示した。

【0094】

【表1】

ゼラチンNo.	高分子量成分の割合(重量%)
A	1.2
B	7.2
C	15.9
D	22.7

【0095】次に乳剤を調製した。臭化カリウム6g、ゼラチンA30gを蒸留水3.7リットルに溶かした水溶液(I)をよく攪拌しながら、これにダブルジェット法により、14%の臭化カリウム水溶液と20%の硝酸銀水溶液とを一定流量で1分間にわたって、55℃、pAg9.6において加えた(この添加で全銀量の2.40%を消費した)。その後、ゼラチンAの水溶液(II)(17%、300cc)を加え55℃において攪拌した後、20%の硝酸銀水溶液をpAgが8.40に達するまで一定流量で加えた(この添加で全銀量の5.0%を消費した)。次に、温度を75℃に上げ25%のNH₃水溶液35ccを添加し、15分間保持した後1NのH₂SO₄を510cc添加し中和した。

【0096】次いで20%臭化カリウム溶液及び33%硝酸銀水溶液をダブルジェット法により加え、全銀量の50%を消費した時点で添加を中断し、温度を55℃に

下げpAgを9.8に調節した。そして1%ヨウ化カリウム水溶液1300mlを2分間にわたり添加して、続いてふたたび20%臭化カリウム溶液及び33%硝酸銀水溶液をダブルジェット法により加え硝酸銀量425gになったところで添加を終了した。

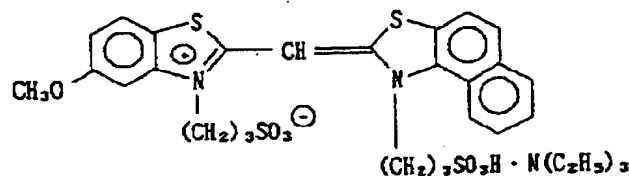
【0097】次にフロキュレーション法により脱塩後、65℃に温調してゼラチンA100gを添加し、NaOHを添加してpHを6.0に合わせKBrを添加してpAgを8.6に調整して分散した。

【0098】次で下記式に示す増感色素S-1、S-2の存在下にチオ硫酸ナトリウムと塩化金酸により最適に化学増感を行った。こうして得られた乳剤を(1-1)とする。

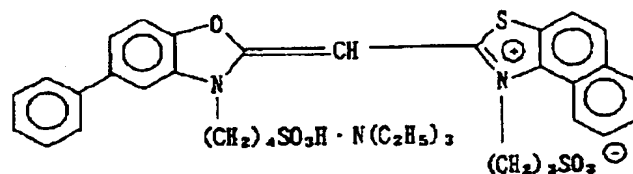
【0099】

【化5】

S-1



S-2



【0100】乳剤(1-2)～(1-4)は乳剤(1-1)の調製手順において、ゼラチンAの水溶液(II)と脱塩後に添加したゼラチンAをそれぞれ同量のゼラチンB～Dに置き換えた以外は乳剤(1-1)と同様にして作成した。

【0101】こうして得られた(1-1)～(1-4)は全乳剤粒子の94%が平板粒子であり、この平板粒子の平均アスペクト比は6.4と同様であった。乳剤粒子の平均粒子サイズはいずれも球相当径で1.2 μ mであった。

【0102】以上乳剤を米国コールターエレクトロニクス社製コールターカウンターT AII型で乳剤粒子の平*

*均体積を測定したところ表2の結果が得られた。表2の結果より比較用乳剤(1-1)、(1-2)は実際の粒子サイズより大きい値として測定されており、乳剤粒子が分散されず凝集されたままであるが本発明の乳剤(1-3)、(1-4)はこれがないことがわかる。

【0103】また、各乳剤をプレパレートに薄く塗りのばし、光学顕微鏡で観察した結果、乳剤(1-1)には粒子の凝集が多く見られ、乳剤(1-2)にはごくわずかな凝集が観察されたが乳剤(1-3)、(1-4)には観察されなかった。

【0104】

【表2】

乳剤No.	コールターカウンター粒子サイズ(球相当径)
(1-1)(比較例)	1.7 μ m
(1-2)(比較例)	1.4 μ m
(1-3)(本発明)	1.2 μ m
(1-4)(本発明)	1.2 μ m

【0105】(2)塗布試料の作成及びその評価

(1)で得られた乳剤の各々に塗布助剤としてドデシルベンゼンスルホン酸塩、増粘剤としてp-ビニルベンゼンスルフォネート、硬膜剤としてビニルスルホン系化合物、及び写真特性改良剤としてポリエチレンオキサ

※4を作製した。このとき試料1～4の塗布銀量はそれぞれ4.0g/m²であり、保護層のゼラチン塗布量はそれぞれ1.3g/m²であり、乳剤層のゼラチン塗布量はそれぞれ2.7g/m²であった。

【0106】このようにして得られた塗布物の評価を行うために以下の実験を行った。塗布試料1～4の試料片を1/100秒の露光時間でウエッジ露光し、下記の組成の処理液を用いて20℃で4分間現像した。

【0107】

現像液

1-フェニル-3-ピラゾリドン	0.5g
ヒドロキノ	10g
エチレンジアミン四酢酸・二ナトリウム	2g
亜硫酸カリウム	60g
ホウ酸	4g
炭酸カリウム	20g
チオシアン酸カリウム	1.2g
臭化ナトリウム	5g
ジエチレングリコール	20g
水酸化ナトリウムでpH10.0に調整	
水を加えて	1リットル

【0108】次いで定着、水洗・乾燥後、センシトメトリを行い、各試料の階調の硬さ(ガンマ)を求めた。その結果を表3に示す。また、塗布試料1～4の試料片を1/100秒で均一露光し、各サンプルの濃度1.0

のRMS粒状度を測定した。この結果を表3に示す。以上結果より、ガンマ及び粒状性において本発明の試料が優れていることがわかる。

【0109】

【表3】

試料No.	ガンマ	RMS粒状度
1 (比較例)	1.14	0.148
2 (比較例)	1.17	0.131
3 (本発明)	1.20	0.123
4 (本発明)	1.21	0.122

【0110】実施例2

実施例1の乳剤(1-1)～(1-4)の作成の手順において、脱塩、分散後、増感色素添加前に一般式(I)で示される化合物である化合物(1)を銀1モルに対し*

乳剤No.	コールターカウンター粒子サイズ(球相当径)
(2-1) (比較例)	2.5 μ m
(2-2) (比較例)	1.9 μ m
(2-3) (本発明)	1.3 μ m
(2-4) (本発明)	1.2 μ m

【0114】

【表5】

試料No.	乳剤No.	ガンマ	RMS粒状度
5	(2-1)	1.08	0.164
6	(2-2)	1.13	0.152
7	(2-3)	1.20	0.125
8	(2-4)	1.20	0.123

第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.20g
ゼラチン	1.9g
紫外線吸収剤U-1	0.1g
紫外線吸収剤U-3	0.04g
紫外線吸収剤U-4	0.1g
高沸点有機溶媒O11-1	0.1g
染料E-1の微結晶固体分散物	0.1g

【0117】

第2層：中間層

ゼラチン	0.40g
高沸点有機溶媒O11-3	0.1g
染料D-4	0.4mg

* 5×10^{-4} 添加した以外は乳剤(1-1)～(1-4)と同様にして乳剤(2-1)～(2-4)を作成した。

【0111】粒子サイズ形状は乳剤(1-1)～(1-4)と同様であった。実施例1と同様に粒子の凝集を調べた結果を表4に示す。表4の結果より明らかなように乳剤(2-1)、(2-2)は乳剤(1-1)、(1-2)に比べても凝集が多いが、乳剤(2-3)、(2-4)はこの凝集がなくなっている。

【0112】これら乳剤も実施例1と同様に塗布、露光、センチメートルを行った。結果を表5に示す。以上の結果より本発明の試料はガンマ及び粒状性において優れていることがわかる。

【0113】

【表4】

【0115】実施例3

試料301の作製

下塗りを施した厚み127 μ の三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記の組成の各層より成る多層カラー感光材料を作製し、試料301とした。数字はm²当りの添加量を表す。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

【0116】

【0118】

第3層：中間層

表面及び内部をかぶらせた微粒子ヨウ臭化銀乳剤

(平均粒径0.06 μ m、変動係数18%、

AgI含量1モル%)

ゼラチン

銀量 0.05g

0.4g

【0119】

第4層：低感度赤感性乳剤層

乳剤A

銀量 0.1g

乳剤B

銀量 0.4g

ゼラチン

0.8g

カプラーC-1

0.15g

カプラーC-2

0.05g

カプラーC-3

0.05g

カプラーC-9

0.05g

化合物Cpd-C

10mg

高沸点有機溶媒O11-2

0.1g

添加物P-1

0.1g

【0120】

第5層：中感度赤感性乳剤層

乳剤B

銀量 0.2g

乳剤C

銀量 0.3g

ゼラチン

0.8g

カプラーC-1

0.2g

カプラーC-2

0.05g

カプラーC-3

0.2g

高沸点有機溶媒O11-2

0.1g

添加物P-1

0.1g

【0121】

第6層：高感度赤感性乳剤層

乳剤D

銀量 0.4g

ゼラチン

1.1g

カプラーC-1

0.3g

カプラーC-2

0.1g

カプラーC-3

0.7g

添加物P-1

0.1g

【0122】

第7層：中間層

ゼラチン

0.6g

添加物M-1

0.3g

混色防止剤Cpd-H

2.6mg

紫外線吸収剤U-1

0.01g

紫外線吸収剤U-2

0.002g

紫外線吸収剤U-5

0.01g

染料D-1

0.02

高沸点有機溶媒O11-1

0.02g

【0123】

第8層：中間層

表面及び内部をかぶらせたヨウ臭化銀乳剤

(平均粒径0.06 μ m、変動係数16%、

(17)

特開平5-113618

31

AgI含量0.3モル%)

ゼラチン

添加物P-1

混色防止剤Cpd-A

【0124】

第9層：低感度緑感性乳剤層

乳剤E

乳剤F

乳剤G

ゼラチン

カプラーC-4

カプラーC-7

カプラーC-8

化合物Cpd-B

化合物Cpd-C

化合物Cpd-D

化合物Cpd-E

化合物Cpd-F

高沸点有機溶媒O11-1

高沸点有機溶媒O11-2

【0125】

第10層：中感度緑感性乳剤層

乳剤G

乳剤H

ゼラチン

カプラーC-4

カプラーC-7

カプラーC-8

化合物Cpd-B

化合物Cpd-C

化合物Cpd-D

化合物Cpd-E

化合物Cpd-F

高沸点有機溶媒O11-2

【0126】

第11層：高感度緑感性乳剤層

乳剤I

ゼラチン

カプラーC-4

カプラーC-7

カプラーC-8

化合物Cpd-B

化合物Cpd-C

化合物Cpd-D

化合物Cpd-E

化合物Cpd-F

高沸点有機溶媒O11-1

高沸点有機溶媒O11-2

【0127】

第12層：中間層

32

銀量 0.02g

1.0g

0.2g

0.1g

銀量 0.1g

銀量 0.2g

銀量 0.2g

0.5g

0.1g

0.05g

0.20g

0.03g

0.02g

0.02g

0.02g

0.02g

0.1g

0.1g

銀量 0.3g

銀量 0.1g

0.6g

0.1g

0.2g

0.1g

0.03g

0.02g

0.02g

0.05g

0.05g

0.01g

銀量 0.5g

1.0g

0.3g

0.1g

0.1g

0.08g

0.02g

0.02g

0.02g

0.02g

0.02g

0.02g

	33	34
	ゼラチン	0.6 g
【0128】	第13層：イエローフィルター層	
	黄色コロイド銀	銀量 0.07 g
	ゼラチン	1.1 g
	混色防止剤Cpd-A	0.01 g
	高沸点有機溶媒Oil-1	0.01 g
	染料E-2の微結晶固体分散物	0.05 g
【0129】	第14層：中間層	
	ゼラチン	0.6 g
【0130】	第15層：低感度青感性乳剤層	
	乳剤J	銀量 0.2 g
	乳剤K	銀量 0.3 g
	乳剤L	銀量 0.1 g
	ゼラチン	0.8 g
	カプラーC-5	0.2 g
	カプラーC-6	0.1 g
	カプラーC-10	0.4 g
【0131】	第16層：中感度青感性乳剤層	
	乳剤L	銀量 0.1 g
	乳剤M	銀量 0.4 g
	ゼラチン	0.9 g
	カプラーC-5	0.3 g
	カプラーC-6	0.1 g
	カプラーC-10	0.1 g
【0132】	第17層：高感度青感性乳剤層	
	実施例2記載の乳剤(2-1)	銀量 0.4 g
	ゼラチン	1.2 g
	カプラーC-5	0.3 g
	カプラーC-6	0.6 g
	カプラーC-10	0.1 g
【0133】	第18層：第1保護層	
	ゼラチン	0.7 g
	紫外線吸収剤U-1	0.2 g
	紫外線吸収剤U-2	0.05 g
	紫外線吸収剤U-5	0.3 g
	ホルマリンスカベンジャーCpd-G	0.4 g
	染料D-1	0.1 g
	染料D-2	0.05 g
	染料D-3	0.1 g
【0134】	第19層：第2保護層	
	コロイド銀	銀量 0.1 mg
	微粒子沃臭化銀乳剤	
	(平均粒径0.06 μm、AgI含量1モル%)	銀量 0.1 g

35

ゼラチン

36

0.4g

【0135】

第20層：第3保護層

ゼラチン

0.4g

ポリメチルメタクリレート（平均粒径1.5 μ ）

0.1g

メチルメタクリレートとアクリル酸の4：6の共重合体
（平均粒径1.5 μ ）

0.1g

シリコーンオイル

0.03g

界面活性剤W-1

3.0mg

界面活性剤W-2

0.03g

【0136】また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤F-1～F-8を添加した。さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤H-1及び塗布用、乳化用界面活性剤W-3、W-4、W-5、W-6を添加した。さらに防腐、防黴剤としてフェノール、1, 2-ペ*

*ンズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコールを添加した。

【0137】

【表6】

試料101に用いた沃臭化銀乳剤は以下のとおりである。

乳剤名	粒子の特徴	球相当	変動係数 (%)	AgI含率 (%)
		平均粒径 (μ m)		
A	単分散14面体粒子	0.28	16	3.7
B	単分散立方体内部潜像型粒子	0.30	10	3.3
C	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比4.0	0.38	18	5.0
D	平板状粒子, 平均アスペクト比8.0	0.68	25	2.0
E	単分散立方体粒子	0.20	17	4.0
F	単分散立方体粒子	0.23	16	4.0
G	単分散立方体内部潜像型粒子	0.28	11	3.5
H	単分散立方体内部潜像型粒子	0.32	9	3.5
I	平板状粒子, 平均アスペクト比9.0	0.80	28	1.5
J	単分散14面体粒子	0.30	18	4.0
K	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比7.0	0.45	17	4.0
L	単分散立方体内部潜像型粒子	0.46	14	3.5
M	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比10.0	0.55	13	4.0

【0138】

【表7】

乳剤A～Jの分光増感

乳剤名	添加した増感色素	ハロゲン化銀1mol 当たりの添加量(g)
A	S-1	0.025
	S-2	0.25
	S-7	0.01
B	S-1	0.01
	S-2	0.25
	S-7	0.01
C	S-1	0.02
	S-2	0.25
	S-7	0.01
D	S-1	0.01
	S-2	0.10
	S-7	0.01
E	S-3	0.5
	S-4	0.1
F	S-3	0.3
	S-4	0.1
G	S-3	0.25
	S-4	0.08
	S-8	0.05
H	S-3	0.2
	S-4	0.06
	S-8	0.05
I	S-3	0.3
	S-4	0.07
	S-8	0.1
J	S-6	0.2
	S-5	0.05

【0139】

【表8】

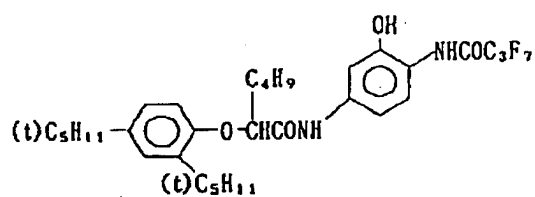
乳剤 K~M の分光増感

乳剤名	添加した増感色素	ハロゲン化銀 1 mol 当たりの添加量(g)
K	S-6	0. 2
	S-5	0. 05
L	S-6	0. 22
	S-5	0. 06
M	S-6	0. 15
	S-5	0. 04

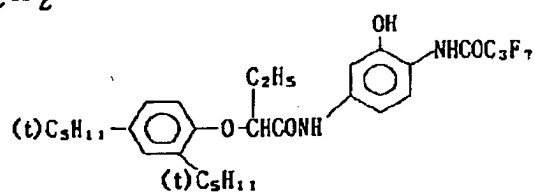
【0140】

【化6】

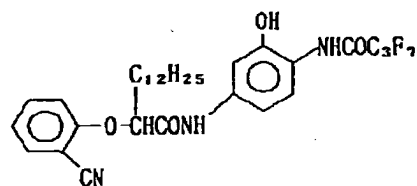
41
C-1



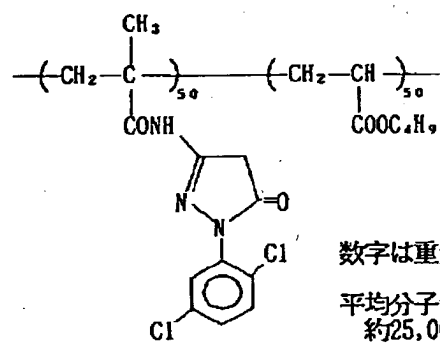
C-2



C-3



C-4



数字は重量%

平均分子量:
約25,000

【化7】

【0141】

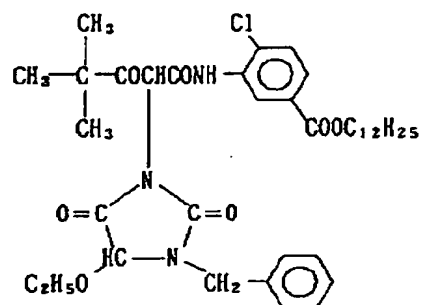
(23)

特開平5-113618

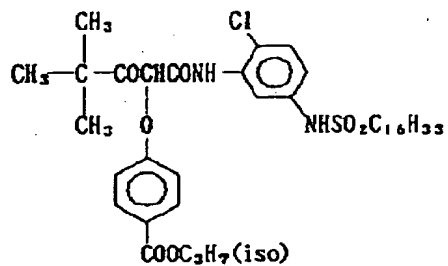
43

C-5

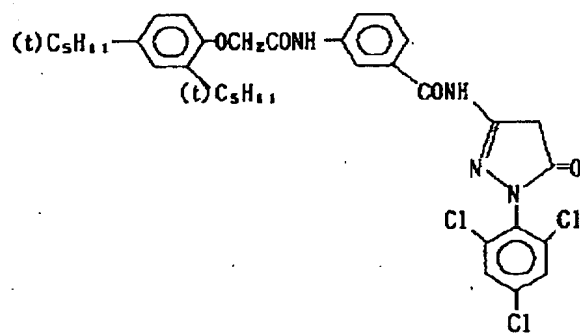
44



C-6



C-7



【0142】

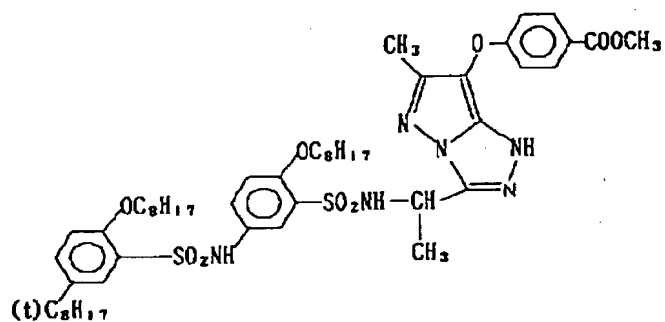
【化8】

(24)

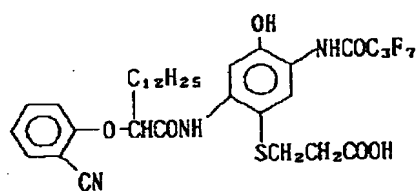
特開平5-113618

45
C-8

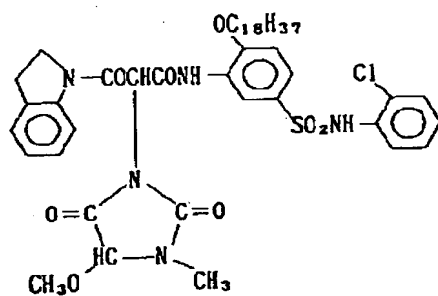
46



C-9



C-10



[0143]
[化9]

(25)

特開平5-113618

48

Oil-1 ⁴⁷
 フタル酸ジブチル

[0144]

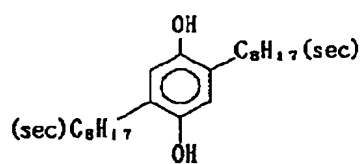
[化10]

Oil-2 リン酸トリクレジル

Oil-3 $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{NCOC}_{11}\text{H}_{23}$

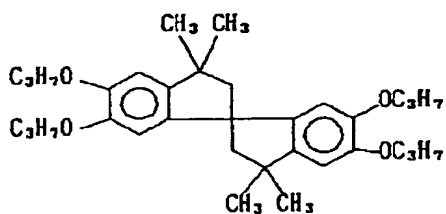
10

Cpd-A

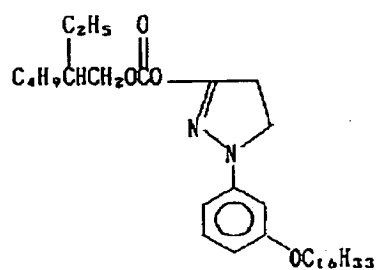


Cpd-B

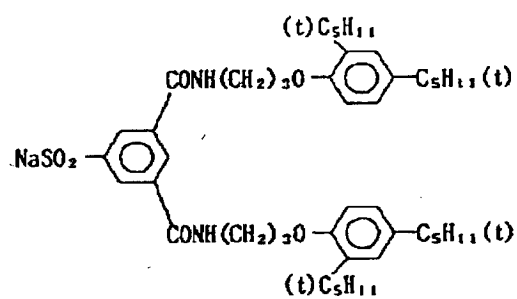
20



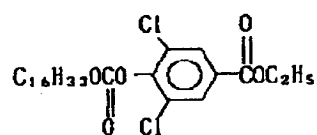
49
C p d - C



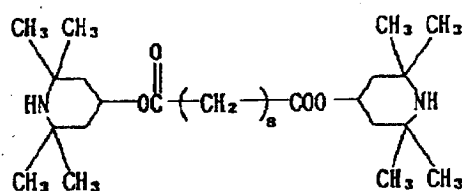
C p d - D



C p d - E



C p d - F



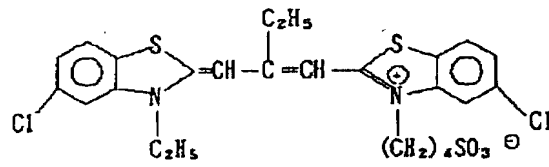
[0145]
[化11]

(28)

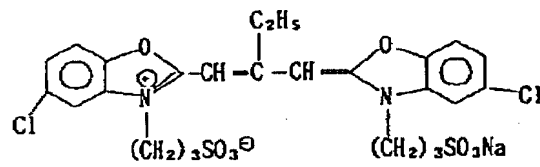
特開平5-113618

53
S-1

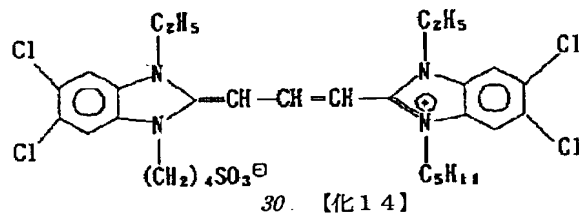
54



S-3



S-4



[0148]

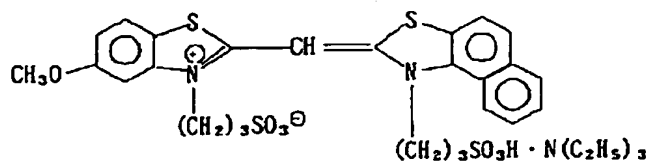
30. [化14]

(29)

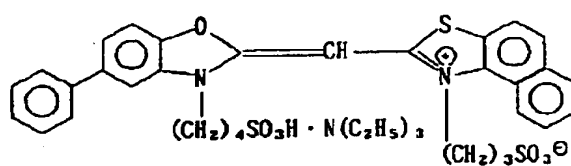
特開平5-113618

55
S-5

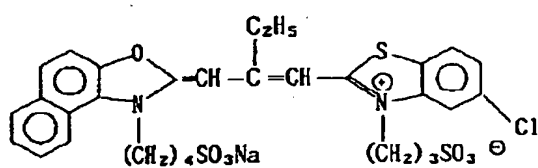
56



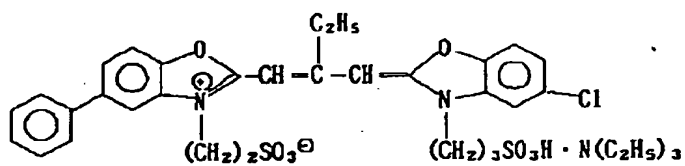
S-6



S-7



S-8



【0149】

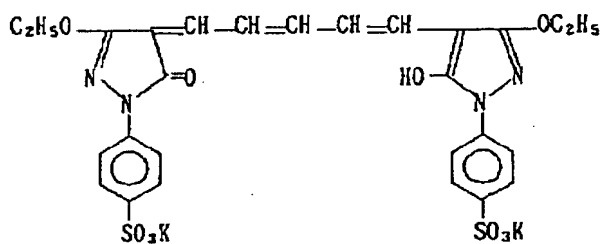
【化15】

(30)

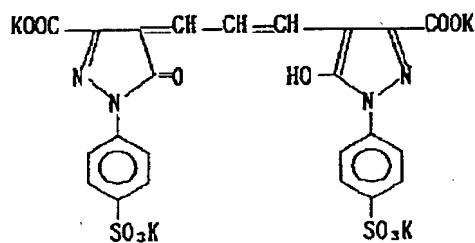
特開平 5-113618

57
D-1

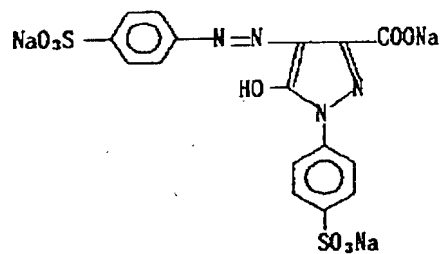
58



D-2



D-3



[0150]

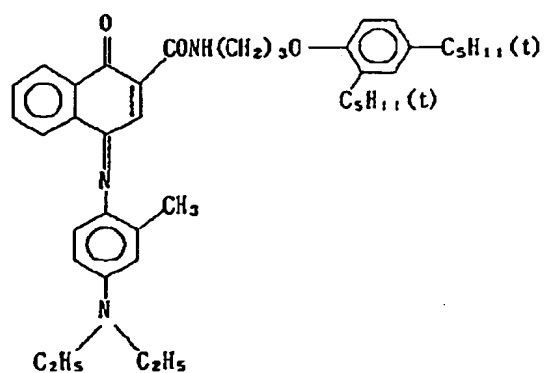
[化16]

(31)

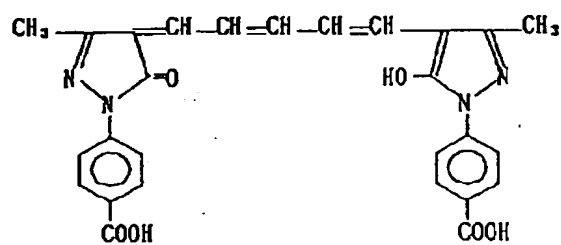
特開平5-113618

59
D-4

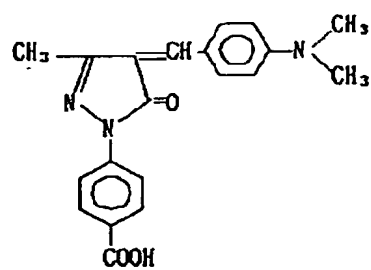
60



E-1



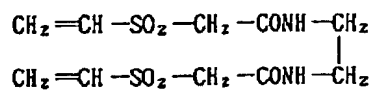
E-2



[0151]

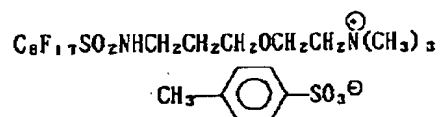
[化17]

61
H-1

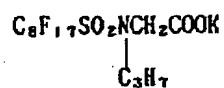


62

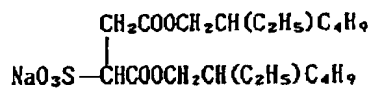
W-1



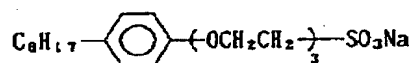
W-2



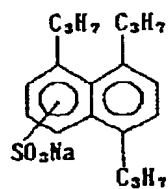
W-3



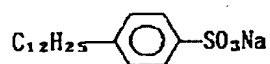
W-4



W-5



W-6



[0152]

[418]

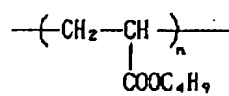
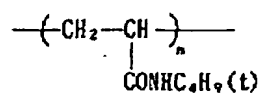
(33)

特開平5-113618

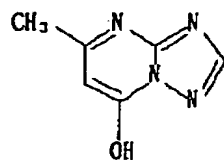
63
P-1

M-1

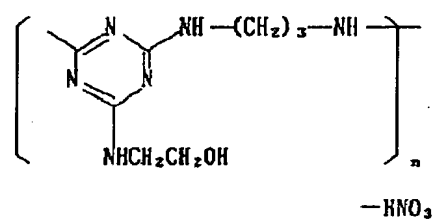
64



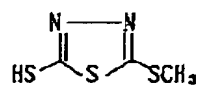
F-1



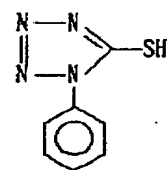
F-2



F-3



F-4

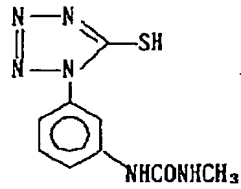


[0153]

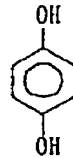
[化19]

65

F-5

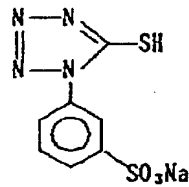


F-6

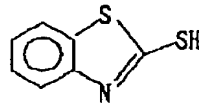


66

F-7



F-8



【0154】試料302～304の作成

試料301において第17層に用いられる乳剤(2-1)をそれぞれ(2-2)～(2-4)に置きかえて試料302～304を作成した。これらの試料301～304を1/100秒の露光時間で白色露光を与え、下記に示す現像処理を行った。このときのイエロー発色濃度*

20*1.5におけるRMS粒状度及びイエローのステイン濃度の測定を行った。結果を表9に示す。以上の結果より、粒状性、ステインにおいて本発明の試料が優れていることが分かる。

【0155】

【表9】

試料No.	RMS粒状度	ステイン濃度
301	0.0251	0.145
302	0.0243	0.140
303	0.0234	0.130
304	0.0232	0.130

【0156】

処理工程	時間	温度
第一現像	6分	38℃
水洗	2分	38℃
反転	2分	38℃
発色現像	6分	38℃

調整	2分	38℃
漂白	6分	38℃
定着	4分	38℃
水洗	4分	38℃
安定	1分	25℃

【0157】各処理液の組成は以下の通りであった。

(第一現像液)

ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸・5ナトリウム塩

2.0g

亜硫酸ナトリウム

30g

ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム

20g

炭酸カリウム

33g

1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン

2.0g

臭化カリウム

2.5g

67

68

チオシアン酸カリウム	1.2 g
ヨウ化カリウム	2.0 mg
水を加えて	1000 ml
pH	9.60
pHは塩酸又は水酸化カリウムで調整した。	

【0158】

(反転液)

ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸・5ナトリウム塩	3.0 g
塩化第一スズ・2水塩	1.0 g
p-アミノフェノール	0.1 g
水酸化ナトリウム	8 g
氷酢酸	15 ml
水を加えて	1000 ml
pH	6.00
pHは塩酸又は水酸化ナトリウムで調整した。	

【0159】

(発色現像液)

ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸・5ナトリウム塩	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	7.0 g
リン酸3ナトリウム・12水塩	36 g
臭化カリウム	1.0 g
ヨウ化カリウム	90 mg
水酸化ナトリウム	3.0 g
シトラジン酸	1.5 g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	11 g
3,6-ジチアオクタン-1,8-ジオール	1.0 g
水を加えて	1000 ml
pH	11.80
pHは塩酸又は水酸化カリウムで調整した。	

【0160】

(調整液)

エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩	8.0 g
亜硫酸ナトリウム	12 g
1-チオグリセリン	0.4 ml
水を加えて	1000 ml
pH	6.20
pHは塩酸又は水酸化ナトリウムで調整した。	

【0161】

(漂白液)

エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩	2.0 g
エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)・アンモニウム・2水塩	120 g
臭化カリウム	100 g
硝酸アンモニウム	10 g
水を加えて	1000 ml
pH	5.70
pHは塩酸又は水酸化ナトリウムで調整した。	

【0162】

(定着液)

チオ硫酸アンモニウム	80 g
亜硫酸ナトリウム	5.0 g
重亜硫酸ナトリウム	5.0 g
水を加えて	1000 ml
pH	6.60

pHは塩酸又はアンモニア水で調整した。

【0163】

(安定液)

ホルマリン (37%)	5.0 ml
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル (平均重合度10)	0.5 ml
水を加えて	1000 ml
pH	調整せず

【0164】

粒状性と階調の優れた画像を与えるという優れた効果を奏する。

【発明の効果】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は塗布乳剤中の平板状ハロゲン化銀粒子の凝集が防止され、

Partial Translation of Reference

Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publication No. 5-113618

Filing No.: 3-301198

Filing Date: October 22, 1991

Applicant: Fuji Photo Film Co., Ltd.

KOKAI Date: May 7, 1993

Request for Examination: Not filed

Int.Cl.: G03C 1/035, 1/047, 1/07

Column 1, lines 1 to 23

[What is claimed is]

[Claim 1] A photosensitive material having at least one silver halide emulsion layer on a support characterized in that at least one layer of silver halide emulsion of the emulsion layer of the photosensitive material contains 50% by number or more of tabular grains with respect to the total number of emulsion grains, wherein the average grain diameter of the silver halide grains is 0.5 μm or more and the average grain diameter/thickness ratio of each silver halide grain is 3 or more, and a gelatin-base binding material including 50% by weight or more of gelatin containing 12% by weight or more of high molecular-weight components.

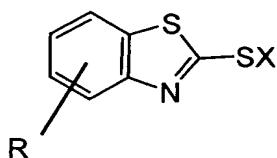
[Claim 2] The silver halide photosensitive material according to claim 1 characterized in that the emulsion is chemically sensitized in the presence

THIS PAGE BLANK (USPTO)

of at least one of the chemical components represented by the following general formula (I).

[Chem 1]

general formula (I)



(In the formula, X denotes a hydrogen atom or an alkali metal atom, and R denotes a hydrogen or halogen atom or an alkyl group having a carbon number of 1 to 5.)

Column 2, line 11, to column 4, line 22

[0006] [Means for Achieving the Object(s)]

The above-mentioned objects of the present invention are achieved by

(1) a photosensitive material having at least one silver halide emulsion layer on a support characterized in that at least one layer of silver halide emulsion of the emulsion layer of the photosensitive material contains 50% by number or more of tabular grains with respect to the total

THIS PAGE BLANK (USPTO)

number of emulsion grains, wherein the average grain diameter of the silver halide grains is 0.5 μm or more and the average grain diameter/thickness ratio of each silver halide grain is 3 or more, and a gelatin-base binding material including 50% by weight or more of gelatin containing 12% by weight or more of high molecular-weight components; and

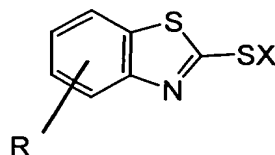
(2) the silver halide photosensitive material of item (1) characterized in that the emulsion is chemically sensitized in the presence of at least one of the chemical components represented by the following general formula

(I).

[0007]

[Chem 2]

general formula (I)



(In the formula, X denotes a hydrogen atom or an alkali metal atom, and R denotes a hydrogen or halogen atom or an alkyl group having a carbon number of 1 to 5.)

[0008] In the present invention, the silver halide grains of the silver halide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

emulsion in at least one layer have an average grain diameter (equivalent circle diameter) of 0.5 μm or more, preferably 0.5 to 5.0 μm , more preferably 0.7 to 2.0 μm . If this value is less than 0.5 μm , grains do not easily coagulate in the first place.

[0009] The silver halide grains are tabular grains with an average grain diameter/thickness ratio of 3 or more, preferably 3-20, more preferably 4-15. If the aspect ratio is less than 3, the silver halide grains do not substantially have the characteristics of tabular grains. Moreover, the grains do not easily coagulate. Thus, the advantages of the present invention are not obtained.

[0010] Silver halide grains of such a size and aspect ration must constitute 50% by number or more of the total number of emulsion grains. If the ratio is lower than this, the silver halide grains do not substantially have the characteristics of tabular grains.

[0011] The emulsion is a mixture of the above-mentioned silver halide grains and a gelatin-base binding material containing 50% or more by weight of gelatin containing 12% or more, preferably 14% or more, more preferably 30% or more, by weight of high molecular-weight components.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The ratio of gelatin containing 12% or more by weight of high molecular-weight components in the binding material is preferably 60% or more, more preferably 80% or more, by weight.

[0012] Either the so-called lime processed gelatin or acid-treated gelatin can be used as such a gelatin in the present invention.

[0013] In the present invention, the ratio of high molecular-weight components in the gelatin is measured by the gel permeation chromatography method (denoted as "GPC method" hereinafter).

[0014] This method is described in detail in Takashi Oono, Hiroyuki Kobayashi and Shinya Mizusawa, "Journal of Photographic Science and Technology," Vol. 47, No. 4, 1984, pages 237-247.

[0015] The requirements for the GPC method are described below.

- a. Column: GS-620 (made by Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), length 500 mm, temperature 37°C, Φ 7.6 mm \times 3 pieces
- b. Separation solution: 0.05M Na₂ HPO₄ ·KH₂PO₄ aqueous solution, flow velocity 1 ml/min.
- c. Detector: Ultraviolet absorbing spectrophotometer (UV: wavelength 254 nm)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

d. Sample for analysis: Gelatin of absolute quantity 0.4 μ g

[0016] In the GPC curve obtained when the horizontal axis represents the retention time and the vertical axis represents the absorbance, a peak of the exclusion limit first appears, peaks of what seem to be the β -component and the α -component of gelatin appear next, and the curve extends in a shape like the one formed when a sleeve is pulled as the retention time increases. The ratio of high molecular-weight components in the present invention is obtained by calculating the ratio in the entire area of the peak of the exclusion limit. More specifically, a line is drawn from the minimum point of the GPC curve that appears at a retention time of about 25 minutes to the horizontal axis, and the ratio of the area of the part on the left side of the curve (high molecular-weight components) in the entire area is calculated.

[0017] A general production method of gelatin is well known and is described, for example, in T. H. James, "The Theory of the Photographic Process," fourth edition, 1977 (published by Macmillan), page 55; "Scientific Photography Handbook (first volume), pages 72-75 (Maruzen Co., Ltd.); Shinichi Kikuchi, "Photographic Chemistry," 1976 (KYORITSU SHUPPAN

THIS PAGE BLANK (USPTO)

CO., LTD.), page 213; and Shirou Akahori and Saburou Mizushima, "Protein Chemistry," 1995 (KYORITSU SHUPPAN CO., LTD.), page 453.

[0018] For example, lime processed gelatin is produced as follows. First, skins and bones of cattle are immersed (liming) in saturated limewater for 2 to 3 months to remove keratin and the like. After that, the skins and the bones are water-washed and neutralized, and extraction is carried out for 6 to 8 hours with hot water of around 60°C (the first extraction). The second extraction is carried out with hot water of 65°C, the third extraction with hot water of 75°C, and lastly, the fourth extraction with hot water heated to a temperature close to its boiling point. Filtering, condensation at a reduced pressure generally at 50°C or less, cooling and coagulation at approximately 10°C, and drying at approximately 25°C are carried out after extraction.

[0019] The methods of producing gelatin of the present invention having a large content of high molecular-weight components include, for example the following.

Manufacturing Method 1: In the extraction operation of the above-described manufacturing method, the extracted gelatin liquid in the early stage of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

extraction is removed using the extracted gelatin liquid in the latter stage of the extraction.

Manufacturing Method 2: In the above-described manufacturing method, the processing temperature during the manufacturing process after the extraction up to the drying is less than 40°C.

Manufacturing Method 3: Gelatin gel is subjected to dialysis with cold-water (15°C) (see "The Journal of Photographic Science," Vol. 23, page 33 (1975)).

Manufacturing Method 4: A fractionation method using isopropyl alcohol (see "Discussions of the Faraday Society," Vol. 18, page 288 (1954)).

[0020] The gelatin of the present invention containing 12% by weight or more of high molecular-weight components can be obtained by using the above-described methods singly or in combination.

THIS PAGE BLANK (USPTO)